



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

J1002 U.S. PTO
10/066644
02/06/02



COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 JAN. 2002

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

DÉPARTEMENT DES BREVETS

 26 bis, rue de Saint Pétersbourg
 75800 Paris Cedex 08
 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

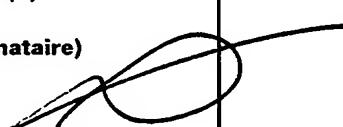
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	JPN/MB/DSCHYDR		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0101871		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
METHODE ET DISPOSITIF POUR EVALUER EN COURS DE FORAGE LA CAPACITE DE FLUIDES DE PITS A FORMER DES HYDRATES			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
Alfred ELMALEH Chef du Département Brevets INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 & 4, Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DALMAZZONE	
Prénoms		Christine	
Adresse	Rue	2 rue St Symphorien	
	Code postal et ville	78000	VERSAILLES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		HERZHAFT	
Prénoms		Benjamin	
Adresse	Rue	6 bis rue de Saint Cloud	
	Code postal et ville	92150	SURESNES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		AUDIBERT	
Prénoms		Annie	
Adresse	Rue	10 Place Blanche de Castille	
	Code postal et ville	78290	CROISSY SUR SEINE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Alfred ELMALEH Chef du Département Brevets			

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES	Réervé à l'INPI
DATE	9 FÉV 2001
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0101771
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W /260899

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		JPN/MB/DSCHYDR	
6 MANDATAIRE			
Nom		ELMALEH	
Prénom		Alfred	
Cabinet ou Société		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	1 & 4 Avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		 Alfred ELMALEH Chef du Département Brevets	
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  A. TROUDART	



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

<p>REMISE DES PIÈCES DATE 09 FEV 2001 LIEU 75 INPI PARIS</p> <p>N° D'ENREGISTREMENT 0101771 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 09 FEV. 2001</p> <p>Vos références pour ce dossier (facultatif) JPN/MB/DSCHYDR</p>		<p>Réserve à l'INPI</p> <p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p>INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DÉPARTEMENT BREVETS 1 & 4 Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE</p>
<p>Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie</p> <p>2 NATURE DE LA DEMANDE <input type="checkbox"/> Cochez l'une des 4 cases suivantes</p> <p>Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/></p> <p>Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/></p> <p>Demande divisionnaire <input type="checkbox"/></p> <p><i>Demande de brevet initiale</i> N° Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/></p> <p>Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/></p> <p>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</p> <p>METHODE ET DISPOSITIF POUR EVALUER EN COURS DE FORAGE LA CAPACITE DE FLUIDES DE PUITS A FORMER DES HYDRATES</p>		
<p>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</p>		<p>Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°</p> <p>Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°</p> <p>Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°</p> <p><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p>
<p>5 DEMANDEUR</p> <p>Nom ou dénomination sociale</p>		<p><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p> <p>INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE</p>
<p>Prénoms</p>		
<p>Forme juridique</p>		Organisme Professionnel
<p>N° SIREN</p>		<input type="text"/>
<p>Code APE-NAF</p>		<input type="text"/>
Adresse	Rue	1 & 4 Avenue de Bois Préau
	Code postal et ville	92852 RUEIL MALMAISON CEDEX
<p>Pays</p>		FRANCE
<p>Nationalité</p>		Française
<p>N° de téléphone (facultatif)</p>		01 47.52.60.00
<p>N° de télécopie (facultatif)</p>		01 47.52.70.03
<p>Adresse électronique (facultatif)</p>		

La perte des propriétés rhéologiques de la boue (due au cassage de l'éulsion eau dans huile par les cristaux d'hydrates dans le cas des boues inverses à l'huile, et à la croissance des cristaux dans le cas des boues à l'eau), peut provoquer l'interruption des opérations de forage, voire la perte du puits, sans oublier les problèmes de sécurité liés à la dissociation des hydrates formés (propulsion à grande vitesse de bouchons d'hydrates solides). De plus, lors du retour de boue en surface, d'importantes quantités de gaz peuvent être libérées en surface.

Les solutions opérationnelles classiquement utilisées par les opérateurs consistent en l'utilisation de boues à l'eau ou à l'huile comportant des inhibiteurs thermodynamiques de formation d'hydrates. Les inhibiteurs les plus couramment utilisés sont les sels et les glycols, utilisés en proportions importantes (des concentrations de 20 à 30% en sel sont classiques), ce qui n'est pas sans poser d'importants problèmes de corrosion et de toxicité, ou de logistique.

Pour déterminer les zones pression/température où des hydrates de gaz sont susceptibles de se former dans la boue de forage (conditions thermodynamiques d'utilisation), on se fonde à l'heure actuelle sur des essais réalisés en réacteur sur des solutions aqueuses (formulations simplifiées ou modèles), ou sur des modèles thermodynamiques qui ont été validés d'après des expériences en cellule PVT sur des fluides simples ou modèles. L'action des

5 La présente invention concerne le domaine des opérations de forage, en particulier en offshore profond et notamment très profond. Ces opérations engendrent des problèmes techniques de plus en plus complexes étant données les conditions extrêmes rencontrées à ces profondeurs d'eau. Il est par exemple possible, d'observer des températures voisines de 0°C et des pressions proches
10 de 400 bars au fond de l'eau (mud line). Par conséquent, le fluide de forage en circulation dans le puits, soumis à ces conditions, doit conserver ses propriétés dans une gamme très large de températures, par exemple entre 0°C et 200°C.

Les conditions de température et de pression de fond citées précédemment sont particulièrement favorables à la formation des hydrates de gaz. Les hydrates de gaz sont des structures solides comprenant de l'eau et du gaz. L'eau contenue dans les fluides de forage forme, sous certaines conditions de températures et de pression qui dépendent essentiellement de la composition de la phase aqueuse, une cage solide qui emprisonne les molécules de gaz. La formation de ces hydrates de gaz solides peut avoir des conséquences particulièrement graves par l'agglomération et le dépôt des cristaux d'hydrate pouvant entraîner le bouchage de la tête de puits, des lignes auxiliaires de contrôle, ainsi que de l'annulaire.

On connaît les études publiées de Handa (Handa, Y.P., (1986a), Compositions, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter, J. 5 Chem. Thermodynamics, 18, 915-921. Handa, Y.P., (1986b), Calorimetric studies of laboratory synthesized and naturally occurring gas hydrates, In Proc. AIChE Annual Meeting, Miami Beach, Nov. 2-7 ; Handa, Y.P., (1988), A calorimetric study of naturally occurring gas hydrates, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 872-874) qui a développé une technique calorimétrique pour déterminer les 10 compositions, enthalpies de dissociation et chaleurs spécifiques des hydrates de xénon, krypton, de méthane, propane et éthane et isobutane, ainsi que d'échantillons d'hydrates de gaz naturels. Il a utilisé pour cette étude un calorimètre type calvet SETARAM BT qui permet de travailler sur des échantillons de plusieurs grammes, ce qui réduit bien sûr la gamme de vitesse 15 de balayage en température utilisable (à cause des problèmes de transfert thermique dans l'échantillon) mais permet des mesures très précises d'enthalpies et des propriétés thermiques.

Koh et al. (1998) du King's College de Londres (Koh, C.A., Westacott, R.E., Hirachand, K., Zugic, M., Zhang, W., Savidge, J.L., (1998), Low dosage 20 natural gas hydrate inhibitor evaluation, In Proc. 1998 Intern. Gas research Conference, San Diego, USA, Nov. 8-11, Vol I, 194-200.) ont récemment utilisé la DSC pour tester des inhibiteurs d'hydrates. Comme leur appareil ne

additifs inhibiteurs est généralement testée sur des hydrates modèles (THF ou fréon) qui permettent de travailler en sécurité à la pression atmosphérique.

Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode simple, rapide et fiable de détermination des conditions de formation des hydrates de gaz dans les fluides de forage, qui soit directement applicable sur chantier, à des températures voisines de 0°C et sous pression de gaz naturel. L'importance de travailler sur des boues réelles, c'est-à-dire des échantillons de boue prélevés à la surface, est liée tout particulièrement à l'influence des constituants, notamment les solides, dont on ne peut pas a priori quantifier l'action sur la formation de l'hydrate.

Les techniques existantes de détermination des points de dissociation d'hydrates dans les boues de forage utilisent des mesures en cellules PVT, ou en réacteur, et suivent la consommation de gaz et la variation de pression (à volume constant). Les inconvénients de ces techniques sont liés à la lourdeur de la mise en œuvre (temps d'expérience important) et aux difficultés à travailler avec des fluides complexes, en particulier contenant des solides.

Pratiquement tout phénomène physico-chimique se caractérisant par un changement d'enthalpie (réaction chimique, transition, fusion...) peut être caractérisé par DSC (« Differential Scanning Calorimetry »). Cependant, l'application de cette technique à la caractérisation des hydrates s'est limitée aux hydrates modèles, qui peuvent se former à pression atmosphérique.

dangereuses de conditions Pression/Température de formation d'hydrates, donc de choisir la boue la plus adaptée à ses conditions de forage, actuelles ou futures, voire de tester *in situ* des additifs inhibiteurs d'hydrates dans des conditions très proches de la réalité. Dans le cas des boues à l'huile, qui sont 5 des émulsions inverses eau dans huile, on peut avoir également la possibilité de déterminer si la formation des hydrates risque de casser l'émulsion, donc de faire perdre au fluide ses propriétés rhéologiques. L'utilisation conjointe d'un logiciel de détermination de profil thermique dans la boue en cours de forage permettra de situer précisément les risques d'apparition d'hydrates pendant 10 l'opération.

Ainsi, la présente invention concerne une méthode de détermination des conditions de formation d'hydrate de gaz dans un fluide de puits. Selon la méthode, on effectue les étapes suivantes :

15 - on prélève un échantillon de fluide,
- on place cet échantillon dans une cellule de calorimétrie,
- on effectue sur cet échantillon un thermogramme témoin dans une plage de température comprise entre T_1 et T_2 ,
- on effectue sur ce même échantillon un second thermogramme dans la 20 même plage et sous une pression P_h d'un gaz d'hydrocarbure, T_1 étant une température suffisamment basse pour obtenir la formation d'hydrate dans

travaille pas en pression, ils ont étudié des hydrates modèles de THF qui se forment à pression atmosphérique. Ils ont travaillé avec un refroidissement en balayage de température pour déterminer les degrés de surfusion en fonction du type d'inhibiteur et ont également réalisé des études en isotherme après 5 une trempe rapide de l'échantillon pour observer la cristallisation des hydrates de THF en fonction du temps. Ils ont ainsi pu tracer des courbes dites TTT (temps – température – transformation), qui permettent de comparer l'effet cinétique des inhibiteurs sur la formation de l'hydrate.

Fouconnier et al. (1999) de l'Université de Compiègne Fouconnier, B.,
10 Legrand, V., Komunjer, L., Clausse, D., Bergfoldt, L., Sjöblom, J., (1999),
Formation of trichlorofluoromethane hydrate in w/o emulsions studied by
DSC, Progr. Colloid Polym. Sci., 112, 105-108) ont utilisé la DSC à pression
atmosphérique pour étudier la formation d'hydrates modèles de
trichlorofluorométhane dans des émulsions eau dans huile stabilisées par du
15 Berol 26. La formation d'hydrates a bien été observée par DSC en balayage de
température.

L'objet de la présente invention est de disposer sur un site de forage
(en cabine de diagraphies et de surveillance de la boue « mud logging ») d'un
dispositif de détermination des risques de formation d'hydrates sur un fluide
20 de puits réel, par la mesure de la température de dissociation d'hydrates à une
pression de gaz donnée, suivant la technique DSC (Differential Scanning
Calorimetry). Ces mesures permettent à l'opérateur de prédire les zones

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples suivants, nullement limitatifs, illustrés par les figures ci-après annexées, parmi lesquelles :

- 5 - la figure 1 illustre le principe de la cellule de mesure du dispositif,
 - la figure 2 illustre le schéma complet du dispositif,
 - les figures 3a et 3b montrent des exemples de détermination de la température de dissociation d'hydrates,
 - les figures 4 et 5 montrent deux thermogrammes obtenus sur deux
- 10 échantillons de boue de forage.

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou AED (Analyse Enthalpique Différentielle) est une technique qui permet de mesurer les échanges de chaleur entre un échantillon et une référence en fonction de la 15 température ou du temps. L'enregistrement de ces mesures est dénommé thermogramme. Plusieurs types d'appareil de DSC existent, et sont disponibles commercialement. Leur fonctionnement repose sur le principe ci-après décrit.

La figure 1 représente schématiquement un dispositif de mesure 1 dans lequel un échantillon de fluide S est contenu dans un creuset 2, qui peut 20 être ouvert à l'atmosphère ou scellé et mis sous pression sous un gaz déterminé, suivant les conditions expérimentales. Un deuxième creuset (non

ledit échantillon à Ph de gaz, T2 étant suffisamment haute pour obtenir la dissociation d'hydrate,

- on identifie un pic dans le second thermogramme correspondant à la zone de dissociation des hydrates et on en déduit une température de 5 dissociation des hydrates,

- on détermine les conditions de formation d'hydrate pour le fluide considéré.

Dans une variante, la pression Ph peut être déterminée en fonction de la pression du fluide de puits dans le voisinage des zones où l'apparition 10 d'hydrate est critique.

On peut tester l'efficacité d'additifs anti-hydrate en les ajoutant dans une proportion déterminée audit échantillon de fluide.

T1 et T2 peuvent être respectivement égaux à -20°C et 35°C.

Les mesures d'obtention des thermogrammes peuvent être effectuées 15 selon un gradient de température de balayage compris entre 0,5 et 5°C/minute, et de préférence à 2°C/minute.

On peut utiliser du CH4 pour le gaz de saturation de l'échantillon.

La présente invention concerne également un système pour la mise en œuvre de la méthode précédente, caractérisé en ce qu'il comporte en 20 combinaison : un appareil de mesure calorimétrique, des moyens de mise en pression de la cellule de mesure dudit appareil par un gaz d'hydrocarbure, des moyens d'enregistrement de thermogramme.

$$E = \sum_i e_i = \sum_i \frac{\varepsilon}{\lambda} \frac{dq_i}{dt} = \frac{\varepsilon}{\lambda} \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

La mesure différentielle est réalisée en connectant les capteurs de la référence et de l'échantillon en opposition. La relation exacte entre le flux de chaleur et la puissance électrique enregistrée est obtenue par étalonnage.

5. L'équation de base de cette technique est la suivante :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dq}{dt} + (C_e - C_r) \frac{dT_p}{dt} + RC_e \frac{d^2q}{dt^2} \quad (3)$$

dh/dt = chaleur libérée ou absorbée par l'échantillon (W)

dq/dt = puissance enregistrée par le calorimètre (W)

C_e = capacité calorifique de l'échantillon (J/K)

10 C_r = capacité calorifique de la référence (J/K)

T_p = température du bloc thermostatique (K)

t = temps (s)

R = résistance thermique (K/W)

La chaleur dégagée par l'échantillon est donc la somme de trois termes : le premier représente la puissance enregistrée par le calorimètre, le deuxième exprime le décalage entre la ligne de base et le niveau zéro du signal, dû aux différences de chaleurs spécifiques entre l'échantillon et la référence, et le dernier rend compte des phénomènes transitoires liés aux échanges de chaleur entre l'échantillon et le bloc thermostatique, R étant la résistance thermique entre l'échantillon et le four et RC_e étant la constante de temps de la cellule contenant le produit. La chaleur libérée ou absorbée par

représenté), identique, peut contenir un échantillon de référence, ou être laissé vide. Les deux creusets 2 sont placés chacun dans un puits du four 3 comportant des moyens thermostatiques qui permettent d'imposer un programme de température. Les divers appareils existants diffèrent 5 principalement par le principe de mesure des échanges thermiques. Dans les plus simples, un thermocouple est utilisé pour mesurer la différence de température entre les deux creusets en un point de leur paroi (en général, le dessous). Le flux thermique est déduit de cette différence de température par calibrage.

10 Des appareils de DSC plus complexes utilisent le principe Calvet pour mesurer très précisément les échanges de chaleur. Le principe de l'appareil est celui schématisé sur la figure 1. Les deux creusets cylindriques 2 sont placés dans deux capteurs 4 indépendants, formés d'une série de thermocouples qui entourent le creuset. Chaque thermocouple mesure la différence de 15 température entre le creuset et le four, dans la direction radiale. Cette différence de température est reliée au flux local de chaleur dq/dt échangé entre le creuset et le four par :

$$e_i = \frac{\varepsilon}{\lambda} \frac{dq_i}{dt} \quad (1)$$

avec e_i , la force électrique libérée par le couple i, ε sa constante 20 thermoélectrique et λ la conductivité thermique du matériau du capteur. Tous les couples sont connectés de telle façon que le capteur libère une force électrique totale E reliée à l'échange thermique global dQ/dt par :

comme les gazoles, les bitumes et les pétroles bruts.

La ligne de base est le thermogramme obtenu en absence de tout phénomène thermique. La forme de cette ligne de base dépend entièrement de l'évolution de la capacité calorifique de la cellule contenant l'échantillon. Dans 5 le cas où un phénomène thermique s'accompagne d'une variation de la chaleur massique de l'échantillon, il y aura un décalage entre les lignes de base avant et après le phénomène en question.

Une mesure de l'aire du signal permet de remonter directement à la chaleur totale mise en jeu au cours du phénomène thermique. L'étude de la 10 fusion de corps purs, dont on connaît précisément l'enthalpie massique de fusion, permet d'étalonner le calorimètre.

Contrairement à l'analyse thermique différentielle, les températures ne sont pas directement repérées en DSC. L'étalonnage en température est effectué à partir de l'étude de la fusion de corps purs. La différence entre la 15 température de l'échantillon T_e et la température programmée T_p est liée à la vitesse de chauffe, au flux de chaleur dQ/dt et aux propriétés thermiques du creuset et du capteur suivant l'équation :

$$T_p - T_e = RC_e \frac{dT_p}{dt} - R \frac{dQ}{dt} \quad (4)$$

20 Pour déterminer la température de dissociation des hydrates de gaz, on procède comme suit. On utilise de préférence un calorimètre adapté à travailler sous atmosphère contrôlée et sous pression, par exemple le

l'échantillon est donc directement reliée à la puissance enregistrée par le calorimètre. Par conséquent, un seul point d'étalonnage permet d'utiliser quantitativement les thermogrammes sur tout le domaine de températures accessible par l'appareil.

5 La DSC peut être utilisée dans trois types d'applications (Claudy, P., (1999), Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)-Application à la chimie. L'Actualité Chimique, Mars 1999, 13-22.) :

- Thermodynamique : mesures de chaleurs spécifiques, transitions (transitions du premier ordre, fusion, cristallisation, transformations 10 électriques et magnétiques, transitions vitreuses...), déterminations de pureté, étude de phases dispersées (thermoporosimétrie, émulsions...)
- Cinétique : différents types de mesures peuvent être réalisés à partir de la relation entre la température, le temps et les degré d'avancement d'une réaction (études isothermes, mesures de cinétique à vitesse de balayage 15 constante ou variable). On peut ainsi déterminer l'ordre d'une réaction et l'énergie d'activation.
- Analytique : le signal calorimétrique peut être relié dans de nombreux cas à la transformation d'un composé particulier. La mesure de l'énergie correspondante permet la détermination de la masse du composé. La 20 DSC est utilisée par exemple pour caractériser la silice dans les ciments, les formes polymorphes en pharmacie, différentes formes de polymères, et peut également être facilement appliquée à la caractérisation de fluides complexes

de chaleur, alors que le raccordement est en dehors du four. Un autre raccord sert à effectuer un balayage d'azote pendant l'analyse, afin d'éviter toute condensation de l'eau à basse température. Le creuset servant de référence est vide. On introduit dans le creuset destiné à la mesure 20 à 50 mg d'échantillon 5 à l'aide d'une seringue.

On réalise d'abord une analyse de l'échantillon à pression atmosphérique ou sous pression de gaz neutre pour obtenir un thermogramme "blanc" ou "témoin", qui regroupe l'ensemble des signaux thermiques non imputables aux hydrates. On réalise ensuite la même analyse sous pression de 10 gaz d'hydrocarbure, gaz naturel ou autre, l'échantillon étant refroidi à une température suffisamment basse pour que l'hydrate se forme rapidement, la température devant être d'autant plus basse que la pression est faible. On utilise, par exemple, un système de refroidissement à l'azote liquide, par exemple référencé 14 sur la figure 2. On réchauffe ensuite l'échantillon à une 15 vitesse comprise entre 0,5 et 5°C/min, de préférence à 2°C/min, jusqu'à une température proche de l'ambiente (entre 25 et 35°C). L'apparition d'un pic dans la zone où l'enregistrement du thermogramme témoin n'en présente pas, correspond à la formation d'hydrate. En cas de doute (apparition de pics dans des zones différentes), on peut faire varier la pression d'étude, le pic 20 correspondant aux hydrates devant alors se déplacer vers des températures d'autant plus élevées que la pression augmente.

Les figures 3a et 3b illustrent la détermination de la température de

calorimètre DSC111 de la Société SETARAM (France), équipé de cellules à pression contrôlée. Sur la figure 1, la référence 5 désigne la jonction avec des moyens de mise sous pression de l'échantillon par un gaz hydrocarbure. La référence 6 désigne une jonction avec des moyens de balayage du puits et de la 5 cellule par du gaz inerte, par exemple de l'azote. Ce calorimètre fonctionne sur le principe Calvet décrit précédemment et est un des appareils les plus précis. Son four peut être facilement refroidi jusqu'à -120°C par une circulation d'azote froid gazeux.

La figure 2 illustre le schéma de principe de l'appareil. Le dispositif 10 DSC 10 reçoit les deux cellules : M contenant l'échantillon à tester et R contenant la référence. Dans le cas présent, la cellule de référence est vide. On applique une pression de gaz sur les cellules de référence et de mesure à l'aide d'un panneau de contrôle de pression 11 composé principalement d'un réservoir tampon 12 de 0,4 litre, pour compenser toutes les variations de 15 pression dues à la consommation (ou à la libération) de gaz pendant la formation (ou la dissociation) des hydrates. La pression est mesurée avec un manomètre 13 de précision 0-100 Bars avec une résolution de 1 bar. Chaque cellule à pression contrôlée est composée d'un creuset cylindrique en acier d'une capacité de 0,27 ml, relié à chaque extrémité à un tube fin en acier qui se 20 termine par un raccordement, et scellé à l'autre extrémité par un bouchon en acier serti avec un joint en aluminium. Une fois positionné dans le capteur DSC, le creuset se retrouve exactement au niveau de la zone sensible aux flux

isotherme pour être sûr d'être à l'équilibre, par exemple 15 minutes à -20°C. On effectue un premier balayage en température jusqu'à 20 à 30°C, en pression de gaz neutre (azote) ou à la pression atmosphérique, de façon à obtenir le thermogramme témoin. La vitesse de balayage sera comprise entre 5 0,5 et 5°C/min, de préférence 2°C/min. On relève ensuite les conditions extrêmes de pression rencontrées dans la zone sensible où l'on risque de former des hydrates. Après retour à la température initiale (par exemple, -20°C), les cellules sont mises sous la pression de gaz hydrocarbure, gaz naturel ou autre, représentative des conditions du site (maximum 400 Bars). On répète la même 10 analyse en balayage de température, à la même vitesse de réchauffement, mais cette fois-ci sous pression contrôlée de gaz naturel. L'apparition d'un pic dans la zone où le témoin n'en présente pas est liée à la dissociation de l'hydrate. On détermine la température de dissociation suivant la technique décrite précédemment (suivant le type de pic, température onset T_f ou 15 température du sommet T_s).

Cette procédure peut être répétée à plusieurs pressions différentes suivant les pressions représentatives du site. L'utilisation conjointe d'un logiciel prédictif de détermination de profil thermique dans la boue en cours de forage permettra de situer avec précision le moment du forage où il y a risque 20 d'apparition d'hydrates dans le fluide de puits en circulation.

Exemples :

dissociation de l'hydrate en utilisant avantageusement des techniques d'analyse calorimétrique par identification de la température de début du signal thermique, dite température "onset" T_f , qui correspond à l'intersection entre la tangente 20 à la plus grande pente du pic 21 et la ligne de base 22 5 (figure 3a). Dans le cas des fluides complexes (comme les émulsions eau dans huile que sont les boues à l'huile), on peut se trouver en présence d'un pic mal défini. On préfèrera dans ce cas déterminer la température T_s correspondant au sommet du pic 23 (figure 3b).

10 Dans le cas d'application sur un chantier de forage, par exemple dans une cabine de « mud logging », il est indispensable de rendre ADF ce type de calorimètre. Les cellules sont adaptées à supporter des pressions voisines de 400 bars (conditions extrêmes rencontrées en offshore profond), afin de réaliser des mesures dans les conditions les plus proches possible de la réalité. Ces 15 cellules peuvent être fermées ou à balayage de gaz. L'avantage du balayage est d'assurer une meilleure diffusion du gaz dans l'échantillon grâce à l'agitation due au bullage. Il est donc nécessaire de disposer d'un système de compression de gaz pour travailler à des pressions supérieures à 150 bars.

La procédure consiste à prélever un échantillon de fluide de puits au 20 retour de boue et à l'introduire dans la cellule de mesure à l'aide d'une seringue (entre 20 et 50 mg). La température initiale du calorimètre est programmée de préférence à -20°C maximum. On effectue ensuite un

REVENDICATIONS

1. Méthode de détermination des conditions de formation d'hydrate de gaz dans un fluide de puits, caractérisée en ce que l'on effectue les étapes suivantes :

- on prélève un échantillon de fluide,
 - on place cet échantillon dans une cellule de calorimétrie,
 - on effectue sur cet échantillon un thermogramme témoin dans une plage de température comprise entre T_1 et T_2 ,
 - on effectue sur ce même échantillon un second thermogramme dans la même plage et sous une pression P_h d'un gaz d'hydrocarbure, T_1 étant une température suffisamment basse pour obtenir la formation d'hydrate dans ledit échantillon à P_h de gaz, T_2 étant suffisamment haute pour obtenir la dissociation d'hydrate,
 - on identifie un pic dans le second thermogramme correspondant à la zone de dissociation des hydrates et on en déduit une température de dissociation des hydrates,
 - on détermine les conditions de formation d'hydrate pour le fluide considéré.
2. Méthode selon la revendication 1, dans laquelle la pression P_h est déterminée en fonction de la pression du fluide de puits dans le voisinage des zones où l'apparition d'hydrate est critique.

- Détermination de la température de dissociation des hydrates de méthane sur une boue à l'huile sans alourdisant à 75 bars (Figure 4), le pic d'hydrate 30 se situe vers -1°C , il est possible de voir également un pic 31 vers -32°C qui correspond à la fusion de la glace contenue dans les gouttelettes 5 d'eau.

- Détermination de la température de dissociation des hydrates de méthane sur une boue à l'huile complète à 65 bars (Figure 5), le pic d'hydrate 32 se situe vers -5°C , il est possible de voir également un pic 33 important vers -32°C qui correspond également à la fusion de la glace contenue dans les 10 gouttelettes d'eau.

FIG.1

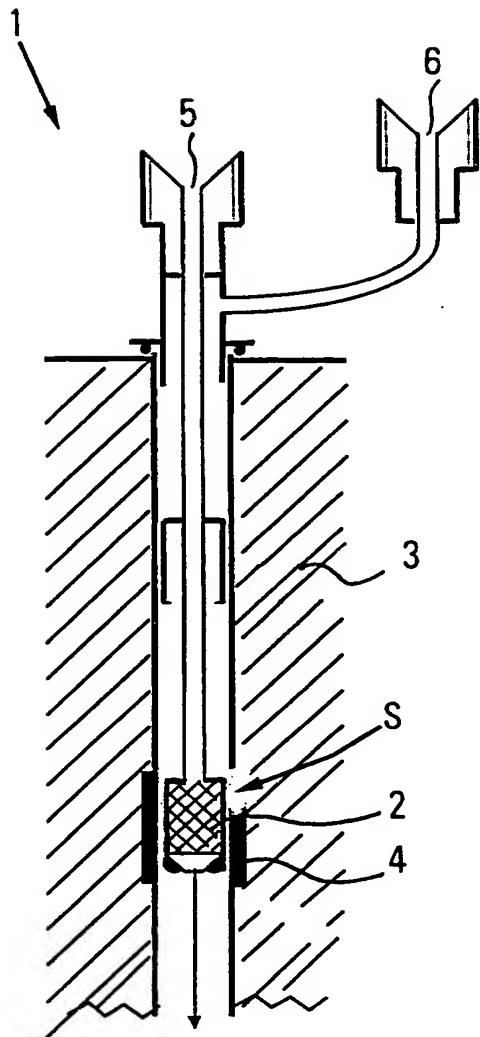
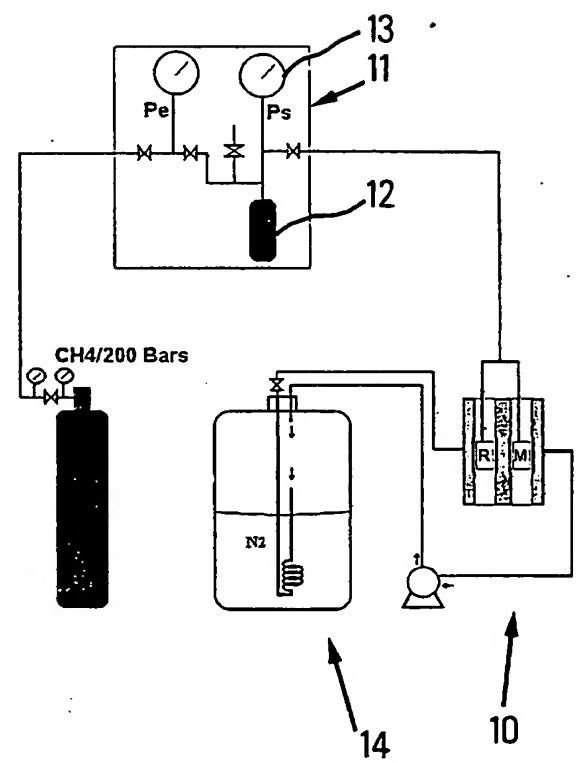


FIG.2



3. Méthode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle on teste l'efficacité d'additif anti hydrate en les ajoutant dans une proportion déterminée audit échantillon de fluide.
4. Méthode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle T1 et T2
5 sont respectivement égaux à -20°C et 35°C .
5. Méthode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les thermogrammes sont effectués selon un gradient de température compris entre $0,5$ et $5^{\circ}\text{C}/\text{minute}$, et de préférence à $2^{\circ}\text{C}/\text{minute}$.
6. Méthode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle on
10 utilise du CH₄ pour ledit gaz.
7. Système pour la mise en œuvre de la méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison : un appareil de mesure calorimétrique, des moyens de mise en pression de la cellule de mesure dudit appareil par un gaz d'hydrocarbure,
15 des moyens d'enregistrement de thermogramme.

FIG.4

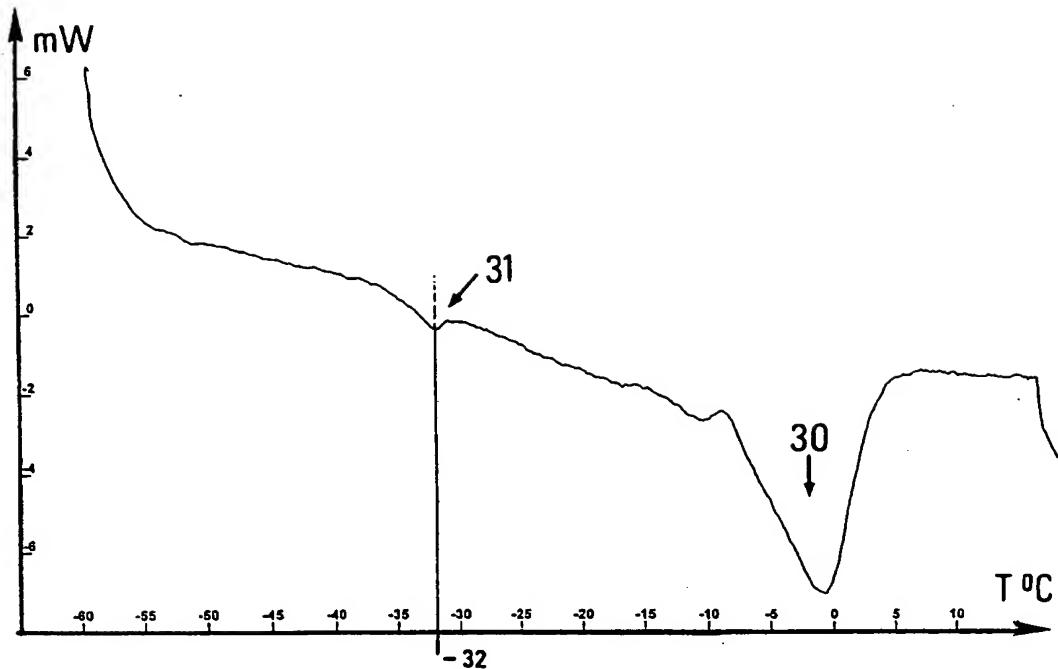
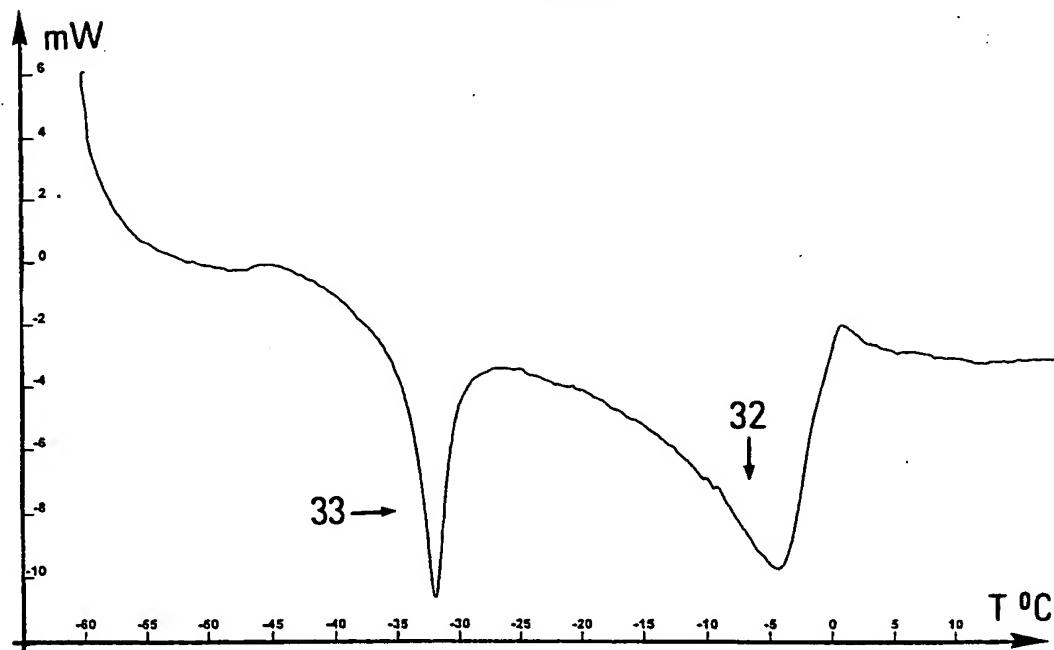


FIG.5



2/3

 dq/dt (mW)

FIG.3A

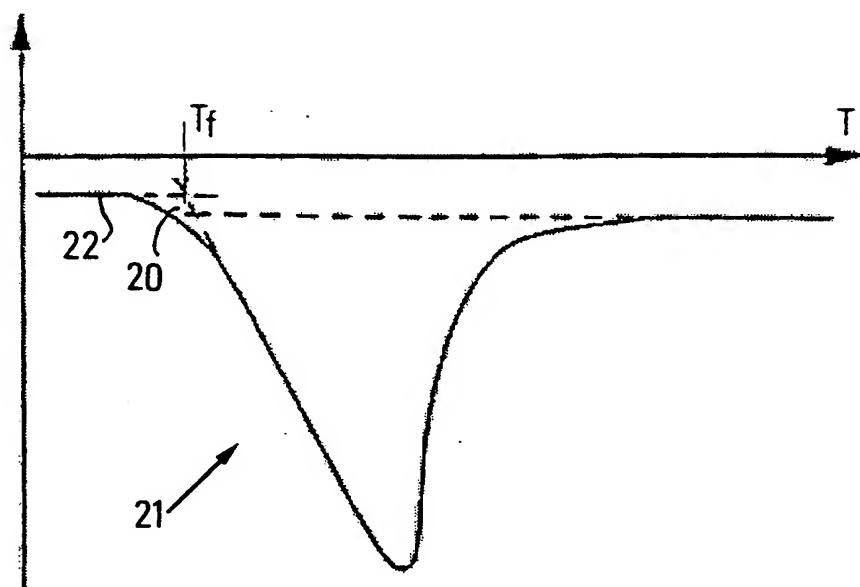
 dq/dt (mW)

FIG.3B

